19 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

平4-168188

⑤Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

4 年 (1992) 6 月 16日

C 09 K C 08 G C 09 K 3/00 61/12 3/00

F

6779-4H

NLJ

8215-4 J 6779-4H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

60発明の名称

高分子示温材料

願 平2-293546 20特

②出 願 平2(1990)11月1日

明 70発 者 岡 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社巴川製紙所技術

研究所内

勿出 願 人 株式会社巴川製紙所 東京都中央区京橋1丁目5番15号

1. 発明の名称

高分子示温材料

2. 特許請求の範囲

下記一般式(1)

$$-\left(\left\langle S\right\rangle \right)_{0}^{R}$$

(式中、Rは炭素数4以上のアルキル基、α ± 5 ~400を示す)で表わされ、かつ該アルキル基 が異なる少くとも2種類のポリ(3-アルキルチ オフェン)から構成されることを特徴とする高分 子示温材料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、アルキル基の異なる2種類以上のポ り(3-アルキルチオフェン)から構成される高 分子示温材料に関する。

(従来の技術)

従来の示温材料は金属錯塩結晶、液晶、あるい は電子供与性星色性有機化合物とフェノール性水 酸基との星色反応などある温度のみで色変化を起 こすため、連続的な温度変化を観測するためには 変色温度の異なる複数の材料を使用しなけらばな らなかった。

また、変色温度を自由に選ぶことは困難で、そ の物質自体の性質に依存していた。即ち、必要と する変色温度を持った物質を求める場合、これま でに合成された物質より選択するか、あるいは、 これから合成されるのを使用する以外に方法が無 いのが実状であった。

更に、これら材料は示温材料として使用するの に当たって、何らかの支持体に担持させたり、ガ ラス管等に封入する必要がある等の問題点を有し ている。

上記の問題点は、これらの材料を示温材料とし て利用する上で大きな制約となっており、用途開 発の大きな障害となっていた。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、上述したような問題点を解消するた めになされたもので、全く新しいタイプの示温材

料を提供しようとするものである。即ち、本発明の目的は、複数の異種の材料を選択使用することなく単一の材料で変色温度が窒温付近から高温度 域までの実用上必要な広域温度範囲の示温が可能で、かつ連続的な温度変化を観測できる示温材料を提供することにある。 分子示温材料を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者は、炭素数 4 以上のアルキル基を有するポリ(3 ーアルキルチオフェン)についてサーモクロミズムへの用途展開を検討した結果、アルキル基の異なる 2 種類以上のポリマー同士をブレンドすることで、ある特定の温度範囲で徐々に変色していく新たな高分子示温材料が得られることを見いだし本発明を完成した。

即ち、本発明は下記一般式(Ⅰ)

$$(1)$$

本発明でいう3-アルキルチオフェンの化学的酸化重合は、重合触媒として例えば塩化アルミニウム、塩化第二鉄、塩化モリブデン、塩化タングステン、塩化スズ、塩化アンチモン、五フッ化ヒ素等のルイス酸として知られている化合物を用いて行うことができる。

(式中、Rは炭素数4以上のアルキル基、n=5 ~400を示す)で表わされ、かつ、該アルキル 基が異なる少くとも2種類のポリ(3ーアルキル チオフェン)から構成されることを特徴とする。 本発明で使用する上記一般式(I)のポリ(3

マ元明で使用する上記一般式(1)のボリ(3 ーアルキルチオフェン)は、3ーアルキルチオフェンの化学的酸化重合、或いは電気化学的酸化重合、或いは電気化学的酸化重合、または2.5ージハロゲン化ー3ーアルキルチオフェンの金属または有機金属錯体による脱ハロゲン化等の方法によって得ることができる。

本発明でいう3ーアルキルチオフェンの炭素数 4以上のアルキル基としては、例えば n ーブチル、 n ーペンチル、 n ーヘキシル、 n ーヘプチル、 n ーノニル、 n ーデシル、 n ーウンデシル、 n ード デシル、 n ーヘキサデシル、 n ーエイコシル、 n ードコシル等が挙げられ、必要とする変色開始温 度、終了温度および変色温度範囲によって適宜こ れらのアルキル基を選択すればよい。また、 脱ハ ロゲン化のためのハロゲンとしては、 塩素、 臭素、 ョウ素が挙げられる。

金板やニッケル板等の金属、炭素電極、ネサガラスやITOガラス等のカラス電極などが使用される。

一方、本発明でいう脱ハロゲン化の方法のうち、2.5ージハロゲン化ー3ーアルキルチオフェンを直接重合する方法の場合に用いられる重合触媒としては、臭化ピス(2.2'ーピピリジン)ニッケル、ピス(1,5ーシクロオクタジエン)ニッケル等ニッケルの0価買いは2価の錯体があげられる。

また、2,5 ージハロゲン化ー3 ーアルキルチオフェンをジグリニヤール化し重合する方法の場合に用いられる触媒としては、臭化ピス(2,2'ーピピリジン)ニッケル、塩化ピス(2,2'ーピピリジン)ニッケル、塩化ニッケル、塩化コバルト、塩化第二鉄、塩化ピス(2,2'ーピピリジン)パラジウム、臭化ピス(トリフェニルホスフィン)ニッケル等退移金属の塩や有機錯体があげられる。また、上記遷移金属塩や有機錯体の存在下で、アセトニト

特開平4-168188 (3)

リル、ベンゾニトリル、炭酸プロピレン等の溶媒中で、前記白金板等の電極を用いて2,5 - ジハロゲン化-3-アルキルチオフェンを電解重合することもできる。

Si . 2 % .

得られた本発明のポリ(3 - アルキルチオフェン)は、示温材料として用いる限りにおいて、前記いずれの合成方法をとっても何ら問題ないが、量産性や経済性、取扱い性などから考えれば、化学的酸化重合法が最も好ましい。

- 3-n-ペンチルチオフェン
- 3-n-オクチルチオフェン
- 3-n-ドデシルチオフェン
- 3-n-ドコシルチオフェン

上記反応生成物のそれぞれをメタノール1ℓ中に加えてよく攪拌した後、生成物を辺別し、メタノール、希塩酸、水、アンモニア水を含むメタノール、蒸留水の順に充分洗浄し、減圧下80℃で12時間乾燥し、上記モノマーに対応した5種類のボリ(3ーアルキルチオフェン)を合成した。得られたポリ(3ーアルキルチオフェン)を使用して下記の実施例1~9に示す本発明の高分子示温材料を作成した。

実施例1

ボリ (3-n-ベンチルチオフェン) 1 g とボリ (3-n-ドデシルチオフェン) 1 g をクロロホルム 2 0 配に溶解混合し、ガラス基板上にキャストしフィルムを得た。

実施例2

ポリ (3-n-ペンチルチオフェン) lgとポ

また、本発明のポリ(3-アルキルチオフェン)の混合ポリマー自体は溶媒に可溶でキャスト膜を形成することが可能であり、あるいは熱可塑性であるため溶融後成形することもできる。更に、これらのキャスト成形した膜は光の透過性もあり、ディスプレイへの応用も可能である。また、該混合ポリマーの溶液自体も温度変化によって同様の変色を示すため、溶液状態で使用することもできる。

これらの特徴を合せ考えると、本発明の高分子 示温材料は工業材料その他の用途に応用する上で、 きわめて優れた示温材料といえる。

(実施例)

以下に実施例によって本発明を詳細に示す。 (ポリ (3-アルキルチオフェン) の合成)

下記に示す5種類の3-アルキルチオフェン4.7gのそれぞれに対して、クロロホルム300 配中に無水塩化第二鉄24gを溶解した溶液を加えて室温で10時間攪拌した。

3-n-プチルチオフェン

リ (3-n-ドデシルチオフェン) 0.5 gをクロロホルム20 oxに溶解混合し、ガラス基板上にキャストしフィルムを得た。

実施例3

ポリ (3-n-ベンチルチオフェン) 0.5 gとポリ (3-n-ドデシルチオフェン) 1 gをクロロホルム 2 0 wに溶解混合し、ガラス基板上にキャストしフィルムを得た。

実施例 4

ポリ (3 - n - ペンチルチオフェン) 1 g とポリ (3 - n - オクチルチオフェン) 1 g をクロロホルム 2 0 軽に溶解混合し、ガラス基板上にキャストしフィルムを得た。

実施例5

ポリ (3-n-ベンチルチオフェン) 1 g とポリ (3-n-ドコシルチオフェン) 1 g をクロロホルム 2 0 mlに溶解混合し、ガラス基板上にキャストしフィルムを得た。

実施例 6

ポリ (3-n-ヘキシルチオフェン) 1gとポ

り (3-n-ドデシルチオフェン) 1 gをクロロ ホルム 2 0 型に溶解混合し、ガラス基板上にキャ ストしフィルムを得た。

実施例7

ポリ (3-n-オクチルチオフェン) 1 g とポリ (3-n-ドデシルチオフェン) 1 g をクロロホルム 2 0 配に溶解混合し、ガラス基板上にキャストしフィルムを得た。

実施例8

ポリ (3 - n - ブチルチオフェン) 1 g とポリ (3 - n - ドデシルチオフェン) 1 g をクロロホ ルム 2 0 型に溶解混合し、ガラス基板上にキ+ス トしフィルムを得た。

実施例9

ポリ (3 - n - ブチルチオフェン) 1 g とポリ (3 - n - ドデシルチオフェン) 1 g とポリ (3 - n - ドコシルチオフェン) 1 g をクロロホルム 2 0 型に溶解混合し、ガラス基板上にキャストしフィルムを得た。

上記により得られたそれぞれのフィルムについ

て、該フィルムをヒータープレート上で10℃/分の速度で昇温および/又は降温して、該フィルムの変色温度を観察し、本発明の高分子示温材料としての示温特性を評価し、表-1の結果を得た。なお、表-1には、変色状態が左から右へ移行する昇温の場合について示したもので、降温の場合は右から左へ移行する。

(BB) (180) (38) 吸色样子遺集/で)。 8 赵 83 8 **3** 40 後也間治温度/で)。 8 8 ê 8 ŝ 爱 8 S

表-1の結果から、明らかなとおり、本発明の 示温材料は、変色温度領域が広く、かつ、置換ア ルキル基を適宜選択することによって変色温度領域をコントロールできる点で優れた効果が得られ ることを確認した。

(発明の効果)

本発明の高分子示温材料は、変色温度範囲を自由に制御でき、かつ連続的に変色温度が観測でき、またフィルム成形など加工性に優れているため各種工業における温度検知、化学反応等における温度上昇下降の監視、危険物容器または貯蔵所における温度指示による災害防止、電気回路及び電気機器の過負荷による発熱の早期発見用温度機能、風呂の温度標識、表示装置、広告紙、教材、玩具等が考えられ非常に有用である。

特許出願人 株式会社巴川製紙所

TEMPERATURE-INDICATING POLYMERIC MATERIAL [Kobunshi Shion Zairyo]

Osamu Oka

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE Washington, D. C. January 2002

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(10): JP
DOCUMENT NUMBER	(11): 04168188
DOCUMENT KIND	(12): A
	(13): PUBLISHED UNEXAMINED APPLICATION (Kokai)
PUBLICATION DATE	(43): 19920616
PUBLICATION DATE	(45):
APPLICATION NUMBER	(21): 02293546
APPLICATION DATE	(22): 19901101
ADDITION TO	(61):
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51): C09K 3/00; C08G 61/12; C09K 3/00
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52):
PRIORITY COUNTRY	(33):
PRIORITY NUMBER	(31):
PRIORITY DATE	(32):
INVENTOR	(72): OKA, OSAMU
APPLICANT	(71): HAGAWA PAPER MILL K.K.
TITLE	(54): TEMPERATURE-INDICATING POLYMERIC MATERIAL
FOREIGN TITLE	[54A]: [Kobunshi Shion Zairyo]

SPECIFICATION

1. Title

Temperature-Indicating Polymeric Material

2. Claims

A temperature-indicating polymeric material that is represented by General Formula I below:

$$-\left(\left\langle S\right\rangle \right)_{2}$$

(wherein R is an alkyl group having 4 or more carbon atoms and n=5 to 400) and that is comprised of two or more kinds of poly(3-alkylthiophene) that are differentiated by the kinds of alkyl groups they contain.

3. Detailed Description of the Invention

[Industrial Field of Application]

The present invention pertains to a temperature-indicating material comprised of two or more kinds of poly(3-alkylthiophene), each kind having a different set of alkyl groups.

[Prior Art]

Because prior-art temperature-indicating materials bring about color changes only at certain temperatures, as seen in the coloration reactions between metal complex crystals, liquid crystals, or electron-donating coloring organic compounds and phenolic hydroxyl

groups, a plurality of materials having different thermochromic temperatures must be used to observe sequential temperature changes.

It is also difficult to select a thermochromic temperature freely, and it depends on the properties of the substance itself. More specifically, to obtain a material having a desired thermochromic temperature, there is no other way but to select it from substances that have already been synthesized or from those that will be synthesized in the future.

Furthermore, to be used as a temperature-indicating material, these materials must, undesirably, be carried by some type of support or sealed in glass tubes, etc.

The aforesaid problems place a serious limitation to the application of these materials as temperature-indicating materials and are serious hindrances to the application development of these materials.

[Problems that the Invention Intends to Solve]

The present invention was achieved to solve the aforesaid problems, and it intends to provide a completely new type of temperature-indicating material. More specifically, the object of the present invention is to provide a temperature-indicating material comprised of a single material whose thermochromic temperature ranges from room temperature to a high temperature, thus eliminating the need of selecting/using various kinds of material, being able to indicate a

wide range of temperatures required in practical use, and also making it possible to observe sequential temperature changes. Another object of the present invention is to provide a temperature-indicating polymeric material that can be directly formed into films, etc., easily.

[Means of Solving the Problems]

The present inventor studied the application development of poly(3-alkylthiophene) having an alkyl group with 4 or more carbon atoms in the thermochromism field, and, as a result, learned that blending of two or more kinds of polymers that are differentiated by the kinds of alkyl groups they contain yields a new temperature-indicating polymeric material whose color changes gradually within a given temperature range, thereby attaining the present invention.

Namely, the present invention is characterized by the fact that it is represented by General Formula I below:

$$\left(\left\langle \left\langle \right\rangle \right\rangle \right)^{2}$$

(wherein R is an alkyl group having 4 or more carbon atoms and n=5 to 400) and is comprised of two or more kinds of poly(3-alkylthiophene) that are differentiated by the kinds of alkyl groups they contain.

Poly(3-alkylthiophene) represented by General Formula I used in the present invention is prepared by, for example, chemical oxidative polymerization or electrochemical oxidative polymerization of 3-alkylthiophene or by the dehalogenation of 2,5-dihalogenated-3-alkylthiophene with a metal or organometallic complex.

The alkyl groups having 4 or more carbon atoms in 3alkylthiophene in the present invention include n-butyl, n-pentyl, nhexyl, n-heptyl, n-nonyl, n-decyl, n-undecyl, n-dodecyl, n-hexadecyl,
n-eicosyl, n-docosyl, etc., from which appropriate alkyl groups are
selected according to the desired color-change-starting and ending
temperatures and thermochromic temperature range. The halogens used
for dehalogenation include chlorine, bromine, and iodine.

The chemical oxidative polymerization of 3-alkylthiophene in the present invention can be carried out with the use of a compound known as a Lewis acid, such as aluminum chloride, ferric chloride, molybdenum chloride, tungsten chloride, tin chloride, antimony chloride, or arsenic pentafluoride, as the polymerization catalyst.

By adding these polymerization catalysts to the aforesaid 3-alkylthiophene, poly(3-alkylthiophene) is readily synthesized at room temperature.

The electrochemical oxidative polymerization of 3-alkylthiophene is carried out by constant-voltage, constant-potential, or constant-current electrolytic polymerization in a solvent, such as acetonitrile, benzonitrile, propylene carbonate, etc., using tetra-n-butylammonium tetrafluoroborate, tetra-n-

butylammonium perchlorate, tetraethylammonium perchlorate, tetra-n-butylammonium chloride, tetraethylammonium chloride, etc., as the supporting salt. The electrodes used here are not limited in any way as long as they are conductors, and metal electrodes, such as platinum plates, nickel plates, etc., carbon electrodes, and glass electrodes of nesa glass, ITO glass, etc., may be used.

Meanwhile, of the dehalogenation method in the present invention, the method that directly polymerizes 2,5-dihalogenated-3-alkylthiophene uses, as the polymerization catalyst, zero-valent or divalent complexes of nickel, such as nickel bis(2,2'-bipyridine) bromide, nickel bis(2,2'-bipyridine) chloride, nickel bis(1,5-cyclooctadiene), etc.

The catalyst used for the method of polymerizing 2,5-dihalogenated-3-alkylthiophene through a digrignard reaction includes transition metal salts and organic complexes, such as nickel bis(2,2'-bipyridine)bromide, nickel bis(2,2'-bipyridine)chloride, nickel bis(1,5-cyclooctadiene), nickel chloride, cobalt chloride, ferric chloride, palladium bis(2,2'-bipyridine) chloride, nickel bis(triphenylphosphine)bromide, etc. In the presence of the aforesaid transition metal salts or organic complexes, electrolytic polymerization may be carried out on 2,5-dihalogenated-3-alkylthiophene in a solvent, such as acetonitrile, benzonitrile,

propylene carbonate, etc., using the aforesaid electrodes, such as platinum plates, etc.

Any of the above-mentioned synthesis methods can be employed with no problem to the extent that the obtained poly(3-alkylthiophene) of the present invention is used as a temperature-indicating material, but the chemical oxidative polymerization is the most preferred method when volume production, cost-efficiency, ease of handling, etc., are taken into consideration.

With respect to the method of composing the present invention's two or more kinds of poly(3-alkylthiophene) that are differentiated by the kinds of alkyl groups they contain, using the present invention's poly(3-alkylthiophene) thus obtained, there are, for example, a method of mixing them in a solution state, a method of melting/kneading solid powders, and a method of laminating individual poly(3-alkylthiophene) films in layers. The temperature-indicating polymeric material of the present invention is red at a temperature below the color-change-starting temperature, orange within the color-change range, and yellow at a temperature above the color-change-completion temperature. Thus, it can be used to observe sequential temperature changes.

A polymer mixture of poly(3-alkylthiophene) of the present invention is soluble in a solvent and can form cast film, and, since it is thermoplastic, it can also be melted and then molded.

Furthermore, the cast-formed film transmits light and thus has a

potential for display application. In addition, the aforesaid polymermixture solution proper shows color changes in a similar manner by temperature changes; therefore, it can also be used in a solution state.

When all of these characteristics are taken into consideration, the temperature-indicating polymeric material of the present invention is considered to be an excellent temperature-indicating material in applications as industrial material and also excellent for other purposes.

(Working Examples)

The following explains the present invention in further detail, referring to working examples.

[Formulation of Poly(3-alkyothiophene)]

To 4.7 g each of five kinds of 3-alkylthiophenes shown below was added a solution prepared by dissolving 24 g anhydrous ferric chloride in 300 mL chloroform, and the mixture was stirred for 10 hours at room temperature.

- 3-n-butylthiophene
- 3-n-pentylthiophene
- 3-n-octylhthiophene
- 3-n-dodecylthiophene
- 3-n-docosylthiophene

After each reaction product was added in 1 L methanol and stirred well, the product was filtered out and washed thoroughly with methanol, dilute hydrochloric acid, water, methanol that contained aqueous ammonia, and distilled water in this sequence, after which it was dried at 80° C under vacuum for 12 hours, thereby obtaining 5 kinds of poly(3-alkylthiophene) corresponding to the aforesaid monomers. Using the obtained poly(3-alkylthiophene), the temperature-indicating materials of the present invention shown in Working Examples 1 through 9 below were prepared.

Working Example 1

In 20 mL chloroform were dissolved and mixed 1 g poly(3-n-pentylthiophene) and 1 g poly(3-n-dodecylthiophene), and the solution was cast on a glass substrate, thereby obtaining a film.

Working Example 2

In 20 mL chloroform were dissolved and mixed 1 g poly(3-n-pentylthiophene) and 0.5 g poly(3-n-dodecylthiophene), and the solution was cast on a glass substrate, thereby obtaining a film.

Working Example 3

In 20 mL chloroform were dissolved and mixed 0.5 g poly(3-n-pentylthiophene) and 1 g poly(3-n-dodecylthiophene), and the solution was cast on a glass substrate, thereby obtaining a film.

Working Example 4

In 20 mL chloroform were dissolved and mixed 1 g poly(3-n-pentylthiophene) and 1 g poly(3-n-octylthiophene), and the solution was cast on a glass substrate, thereby obtaining a film.

Working Example 5

In 20 mL chloroform were dissolved and mixed 1 g poly(3-n-pentylthiophene) and 1 g poly(3-n-docosylthiophene), and the solution was cast on a glass substrate, thereby obtaining a film.

Working Example 6

In 20 mL chloroform were dissolved and mixed 1 g poly(3-n-hexylthiophene) and 1 g poly(3-n-dodecylthiophene), and the solution was cast on a glass substrate, thereby obtaining a film.

Working Example 7

In 20 mL chloroform were dissolved and mixed 1 g poly(3-n-octylthiophene) and 1 g poly(3-n-dodecylthiophene), and the solution was cast on a glass substrate, thereby obtaining a film.

Working Example 8

In 20 mL chloroform were dissolved and mixed 1 g poly(3-n-butylthiophene) and 1 g poly(3-n-dodecylthiophene), and the solution was cast on a glass substrate, thereby obtaining a film.

Working Example 9

In 20 mL chloroform were dissolved and mixed 1 g poly(3-n-butylthiophene), 1 g poly(3-n-dodecylthiophene), and 1 g poly(3-n-

docosylthiophene), and the solution was cast on a glass substrate, thereby obtaining a film.

Each film obtained in the foregoing was placed on a hot plate to raise and/or decrease its temperature at a rate of 10° C/minute so as to observe the thermochromic temperature of each film, thus evaluating its temperature-indicating property as the temperature-indicating material of the present invention. The results thus obtained are shown in Table 1. Table 1 illustrates the case in which the color change progresses from the left to right as the temperature rises, and it moves from the right to left when the temperature decreases.

TABLE - 1

·(a,	(c)_	(d)	£	8	盏	it			
类提种。	(&)		機械人で)* - 1 6 67	- U Bb	* 了点性 /t')。	, (数)	≁(g)	
1			— (10).	(e)		(f)		(200) .	
2				(100)*			(200) g	
3		—— (50) ;					— (181) r		
4		~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~			~ (120) .			(200)	
5		(39. —	· · · · · · · · ·	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	*****		— (180) ,		
6			(60).				(180)*		
7			0	w		(150) .			
8			¢	0),				44,400,000	(220) z
9		- (40),	.,,					(2)() .

Key) a) working example No. b) thermochromic temperature; c) red; d) color-change-start temperature; e) orange; f) color-change-completion temperature; g) yellow.

As is evident from the results shown in Table 1, the temperature-indicating material of the present invention had a wide thermochromic range, and its thermochromic range could be controlled by appropriately selecting the substituted alkyl groups, thus confirming the excellent effects of the present invention.

[Effects of the Invention]

Because the temperature-indicating polymeric material of the present invention makes it possible to freely control the thermochromic temperature range and to observe thermochromic temperatures sequentially and also because it has excellent processability in film forming, etc., there are various conceivable applications in, for example, temperature detection in various kinds of industries; monitoring of temperature increase/decrease in chemical reactions, etc.; hazard prevention by indicating the temperature of hazardous-material containers or storages; temperature indication for early detection of heat generation caused by overload of electric circuits and electrical equipment; bathtub temperature indication; display devices; advertisement paper; teaching materials; toys; etc., thus rendering itself highly useful.